UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1956. - N° 395

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉMULSIONS D'HUILE DANS L'EAU OBTENUES PAR L'ACTION DES ULTRA-SONS

Travail du Laboratoire de Physique
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de
Bordeaux.

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN PHARMACIE

Diplôme d'Université

présentée et soutenue publiquement le mardi 18 décembre 1956

par

Georges DALLIES-LABOURDETTE

Pharmacien,
Croix de guerre.

Né à ORTHEZ (Basses-Pyrénées), le 15 mars 1915

Examinateurs de la Thèse

MM. PIFFAULT, professeur	*Président.*
BLANQUET, professeur	
PAUTRIZEL, professeur	*Juges.*
VITTE, professeur	

BORDEAUX
IMPRIMERIES DELMAS
6, place Saint-Christoly

1956

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547307_0065

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Année 1956. - N° ~~394~~ 395

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉMULSIONS D'HUILE DANS L'EAU OBTENUES PAR L'ACTION DES ULTRA-SONS

Travail du Laboratoire de Physique
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de
Bordeaux.

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN PHARMACIE

Diplôme d'Université

présentée et soutenue publiquement le mardi 18 décembre 1956

par

Georges DALLIES-LABOURDETTE

Pharmacien,

Croix de guerre.

Né à ORTHEZ (Basses-Pyrénées), le 15 mars 1915

Examinateurs de la Thèse

MM. PIFFAULT, professeur ..... *Président.*
BLANQUET, professeur .....
PAUTRIZEL, professeur ..... *Juges.*
VITTE, professeur .....

BORDEAUX
IMPRIMERIES DELMAS
6, place Saint-Christoly

1956

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYENS HONORAIRES : MM. DUPÉRIÉ, CHELLE, G. PORTMANN
DOYEN : M. SIGALAS. — **ASSESSEUR** : M. TAYEAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. A. MANDOUL, ANDERODIAS, ROCHER, LANDE, DUVERGEY, CARLES, LEURET, MAURIAC, CHARRIER, DUBREUIL, CRUCHET, PERRENS, BEAUVIEUX, CREYX

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique médicale	DE GRAILLY, BROUSTET
Clinique chirurgicale	PAPIN, MASSE
Clinique d'accouchements	M. RIVIERE
Clinique gynécologique	MAGENDIE
Anat. pathol. et microsc. clin.	LEGER
Anatomie	DUFOUR
Anatomie générale et histologie.	MAYER
Hygiène et clin. de la tubercul.	PIECHAUD
Méd. légale et méd. du travail	DERVILLEE
Electroradiol. et clin. d'électric. médic.	REBOUL
Chimie	MESNARD
Matière médicale	MASQUELIER.
Pharmacie	VITTE
Physiologie	FABRE
Clin. méd. des mal. des enfants.	FONTAN
Zoologie et parasitologie	SIGALAS

	MM.
Pathologie générale et expérim.	SARIC
Clinique ophtalmologique	BESSIERE
Clin. chirurg. inf. et orthop.	POUYANNE
Clin. méd. et des mal. infect.	AUBERTIN
Chimie biologique et médicale	TAYEAU
Physique méd. et pharm.	PIFFAULT
Méd. et hyg. tropicales. et Clin. des mal. exot.	MORETTE
Clin. des mal. cut. et syphil.	JOULIA
Clin. des mal. des voies urin.	DARGET
Clin. des mal. nerv. et ment.	DELMAS-MARSALET
Clin. d'oto-rhino-laryngologie	G. PORTMANN
Toxicologie et hygiène appliquée.	CASTAGNOU
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ
Botanique et cryptogamie	GIRARD
Thérapeutique	F.-J. TRAISSAC
Hydrologie thérap. et climatol.	DUBARRY
Carcinologie	LACHAPELE

PROFESSEUR A TITRE PERSONNEL :

M. BLANQUET (Section Pharmacie).

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM. MAHON (Obstétrique), PAUTRIZEL (Parasitologie), Mlle ROUGIER (Physiologie),
MM. MOUSTARDIER (Bactériologie), CAZAUX (Pharmacie, 3e Section).

MAITRES DE CONFÉRENCES AGRÉGÉS :

	MM.
Anatomie	RIGAUD, CABANIE
Biochimie médicale	NEUZIL
Pathologie expérimentale	FAURE

	MM.
Physique médicale	DUHAMEL
Pharmacie (1re Section)	R. GOLSE, ROMAIN
Pharmacie (2e Section)	QUILICHINI.

CHARGÉ DES FONCTIONS DE MAITRE DE CONFÉRENCES AGRÉGÉ :

M. STOLL (Histologie)

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Médecine générale	BERGOUIGNAN, LENG-LEVY, LAVIGNOLLE, MARTIN-DUPONT, DAVID-CHAUSSE, J. RIVIERE
Chirurgie générale	LAUMONIER, CHAVANNAZ, VILLAR, TINGAUD, DEPAULIS, DARMAILLACQ

	MM.
Obstétrique	CHASTRUSSE, FAUGERE
Ophtalmologie	CORCELLE
Oto-rhino-laryngologie	DESPONS, M. PORTMANN
Dermatologie et syphiligraphie	LE COULANT
Pédiatrie et puériculture	VERGER
Méd. légale et méd. du travail.	L'EPEE
Odonto-stomatologie	BENOIT
Urologie	LANGE
Neurologie et psychiatrie	BLANC
Pneumo-phtisiologie	FREOUR

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	LAUMONIER
Accouchements	CHASTRUSSE, FAUGERE
Puériculture	VERGER, PERY
Législation pharmaceutique	COUSTOU
Cryptogamie	LAUBIE
Obstétricie sociale	MAHON
Organographie et physiol. végét.	TEMPERE
Chimie biologique analytique	MARQUEVIELLE
Chimie analytique	BABIN
Pathologie chirurgicale	VILLAR, CHAVANNAZ, TINGAUD, DARMAILLACQ, LAPORTE

	MM.
Zoologie pharmaceutique	BAILENGER
Physiologie	Mme LINQUETTE
Toxicologie et Hygiène	Mlle LARCEBAU
Phytopharmacie	CORTESI
Droit médical international	AUBY
Médecine légale	L'EPEE
Séméiologie médicale	RIVIERE (J.).
Séméiologie chirurgicale	DEPAULIS
Embryologie	STOLL
Pathologie médicale	BERGOUIGNAN, LENG-LEVY, LAVIGNOLLE, DAVID-CHAUSSE, RIVIERE, MARTIN-DUPONT

Le Secrétaire principal de la Faculté : ANDRÉ GAYRAUD.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation, ni improbation.

A MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A BERNARD, CHRISTINE, BEATRICE,
CHANTAL, JEAN, MES ENFANTS

A MON ONCLE PAUL

Mon Maître de stage.

A TOUS MES PARENTS

AUX DEPORTES DE BUCHENWALD-DORA

Mes anciens compagnons de misère.

A Monsieur MOUNIER

Docteur en Pharmacie,
Chef de Travaux pratiques de Physique.

Notre ancien compagnon d'armes à l'Ecole E.O.R., dont les précieux conseils nous ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Qu'il soit assuré de notre amitié.

A NOTRE JURY DE THESE

Monsieur le Professeur BLANQUET

Professeur de Physique pharmaceutique,
Docteur ès sciences physiques.

Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Laboratoire, et pour les précieuses directives qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur PAUTRIZEL

Docteur ès sciences,
Directeur du Laboratoire départemental de Sérologie,
Expert de l'Organisation Mondiale de la Santé,
Croix de guerre 1939-1945,
Officier d'Académie.

A notre camarade de l'Ecole des officiers, que nous remercions d'avoir bien voulu siéger dans notre jury.

Monsieur le Professeur VITTE

Professeur de Pharmacie,
Pharmacien des Hôpitaux,
Officier de l'Instruction publique.

En témoignage de reconnaissance.

A MON PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur PIFFAULT

Professeur de Physique médicale et pharmaceutique,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Croix de guerre,
Officier de l'Instruction publique.

Qui a bien voulu accepter la présidence de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de notre vive reconnaissance, pour la bienveillante attention qu'il nous a toujours témoignée.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ÉMULSIONS D'HUILE DANS L'EAU
OBTENUES PAR L'ACTION DES ULTRA-SONS

INTRODUCTION

C'est en 1927 que Wood et Loomis [1] ont obtenu les premières émulsions de liquides non miscibles, par action d'un faisceau d'ultra-sons. La même année, Richard [2] donne les premières précisions sur le mécanisme de formation de ces émulsions.

En 1933 seulement, Roqowski et Söllner [3] reprennent l'étude des émulsions eau-huile. Nous verrons dans l'exposé des travaux consacrés à cette étude que ces auteurs ont aussi pour but essentiel la connaissance du mécanisme de formation.

Parmi les travaux récents, on ne trouve que le mémoire de A. Audouin et G. Levavasseur [4], qui précise les conditions expérimentales d'obtenir des émulsions huile-eau.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude systématique de ces émulsions, et de donner à cette étude un caractère quantitatif toutes les fois que cela a été possible.

Nous exposerons notre travail dans l'ordre suivant .

PREMIERE PARTIE

Description du matériel et des techniques utilisés.

CHAPITRE I. — Générateurs d'ultra-sons, description du type utilisé.

CHAPITRE II. — Eléments caractéristiques d'un faisceau ultra-sonore, mesure de la pression de radiation.

CHAPITRE III. — Détermination des caractères spécifiques d'une huile et richesse des émulsions.

DEUXIEME PARTIE

Richesse des émulsions huile dans l'eau.

CHAPITRE I. — Analyse des travaux relatifs aux émulsions huile-eau.

CHAPITRE II. — Richesse des émulsions en fonction de la fréquence.

CHAPITRE III. — Influence de la nature de l'huile émulsionnée.

CHAPITRE IV. — Quelques remarques concernant le mécanisme de formation.

TROISIEME PARTIE

Caractères des émulsions obtenues.

CHAPITRE I. — Caractères physiques.

CHAPITRE II. — Modifications chimiques des huiles.

CONCLUSION.

PREMIÈRE PARTIE

DESCRIPTION DU MATÉRIEL ET DES TECHNIQUES UTILISÉS

Bien que les techniques de production des ondes ultra-sonores soient désormais classiques, il nous a paru intéressant de donner quelques précisions sur le générateur et le projecteur que nous avons utilisés.

Nous indiquerons également les difficultés que nous avons rencontrées dans la détermination des caractéristiques du faisceau ultra-sonore.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous exposerons les méthodes d'analyse qui nous ont servi à suivre les modifications des huiles ultra-sonnées.

CHAPITRE PREMIER

GENERATEURS D'ULTRA-SONS
DESCRIPTION DU TYPE UTILISE

On sait que pour obtenir des oscillations dont la fréquence est supérieure à 20.000 périodes/seconde, il existe des moyens divers que nous citons ici pour mémoire, car ils ne donnent que de faibles intensités ultra-sonores : excitation des oscillations élastiques longitudinales d'un barreau de verre $N < 30$ Kc/s; les sifflets spéciaux $N < 40$ Kc/s; les diapasons $N < 90$ Kc/s; les décharges par étincelles alimentées par un circuit oscillant $N < 300$ Kc/s; les oscillations à courant gazeux $N < 300$ Kc/s.

En fait, deux systèmes classiques sont utilisés :

1° Le *générateur à magnétostriction;*

2° Le *générateur à quartz piézo-électrique.*

Les générateurs à magnétostriction utilisent la propriété d'allongement ou de contraction d'un barreau de nickel soumis à un champ magnétique alternatif. Comme pour les quartz piézo-électriques, il est bien évident que le barreau de nickel a une période d'oscillation propre, fonction de sa longueur, et que l'amplitude de ses oscillations sera maxima pour une puissance d'attaque donnée, lorsque la période du champ sera la même que celle du barreau. Les puissances ultra-sonores que l'on peut ainsi obtenir sont toujours élevées; mais la gamme des fréquences est étroite (20 à 60 Kc/s).

L'effet piézo-électrique utilisé pour la production d'ondes ultra-sonores a été découvert en 1880 par les frères Curie. Ce phénomène, désormais classique, consiste à faire apparaître par pression sur les faces d'un cristal de quartz, convenablement taillé, des charges positives et négatives. Le phénomène est réversible, et si on applique sur ces mêmes faces des charges alternativement positives et négatives, on provoque une déformation mécanique du quartz. Suivant sa fréquence, cette déformation mécanique entraîne la production d'ondes ultra-sonores.

S'il est, en principe, toujours possible de faire osciller un quartz, à une fréquence quelconque, en pratique, il n'oscille avec une grande amplitude que si le champ électrique appliqué à une période égale ou harmonique de sa période propre. On sait que l'épaisseur du quartz e, et la fréquence N de vibrations sont liées par la relation :

$$2e = \frac{V}{N} = VT = \lambda$$

avec :

V Vitesse de propagation des ultra-sons dans le quartz = 5.500 m/sec.;

T la période;

λ la longueur d'onde.

Les appareils à effet piézo-électrique doivent, par conséquent, comprendre : un dispositif de support du quartz et un générateur de fréquence égale ou multiple entier de la fréquence propre du quartz utilisé.

Nous nous sommes servi pour notre expérimentation du projecteur livré par la S.C.A.M., qui fonctionne avec des quartz dont le diamètre est de 60 mm, égal à celui de la cuve où sont placés les liquides en expérience.

Le quartz est attaqué par une électrode totalement immergée dans du pétrole déshydraté, pour éviter les fuites du courant de haute fréquence.

Cette électrode, dont la distance au quartz peut être modifiée, sert également à réfléchir le faisceau ultra-sonore, qui prend naissance dans le pétrole. Ce faisceau réfléchi, en résonance avec le quartz, augmente l'amplitude de ses oscillations, pour une position critique que l'on détermine par tâtonnement (1).

Ce projecteur permet d'utiliser des quartz d'épaisseur variable, et par conséquent une gamme de fréquence étendue. Nous nous sommes servi des quartz de :

3 mm	f = 958 Kc/sec.
5 mm	f = 577 Kc/sec.
7 mm	f = 412 Kc/sec.
10 mm	f = 288 Kc/sec.

Le changement de fréquence, ou changement de quartz, est une opération assez longue et délicate. On doit, en effet, être certain de l'étanchéité des compartiments contenant l'eau et le pétrole. Elle est obtenue par simple pression sur un disque de caoutchouc qui ceinture et maintient le quartz. Celui-ci, une fois monté, doit être parfaitement parallèle à la surface de l'électrode d'attaque. S'il n'en est pas ainsi, ou si l'électrode de réflexion n'est pas convenablement placée, au lieu d'obtenir un seul geyser central dans le liquide ultra-sonné, on a deux, trois ou quatre crêtes, sans production d'aérosols. Leur production en abondance, avec une puissance d'attaque faible, témoigne d'un bon réglage.

Le générateur de haute fréquence qui nous a servi était un système à plusieurs étages. Il comprend un étage-pilote et deux étages d'amplification.

L'étage-pilote est du type E.C.O. (Electron Coupled Oscil-

(1) Langevin a donné la formule suivante, qui permet de calculer le coefficient de multiplication de l'amplitude par cette électrode :

$$K \quad \frac{2}{\pi} \quad \frac{2\rho_1 V_1}{\rho_2 V_2}$$

ρ_1 Densité du liquide de propagation.
ρ_2 Densité du quartz.
V_1 Vitesse dans le liquide de propagation.
V_2 Vitesse dans le quartz.

lator) et comprend un circuit plaque apériodique; l'étage intermédiaire est équipé d'une tétrode 6L6, délivrant les 20 watts nécessaires à l'excitation de l'étage de puissance — comportant 2 QB 3/300 montées en parallèles (puissance alimentation maximum 3.000 volts-200 milliampères . 600 watts).

L'étage intermédiaire et l'étage de puissance comprennent dans le circuit plaque oscillant un condensateur variable, qui permet d'ajuster exactement la fréquence à celle du quartz utilisé.

Pour avoir un rendement meilleur, à chaque quartz est adapté un circuit self capacité indépendant. Lorsqu'on veut changer de fréquence, un contacteur sur le premier et le deuxième étage permet ce changement. Un système simple de fixation de la self et du condensateur d'appoint de l'étage de puissance permet leur remplacement rapide.

Indiquons encore qu'une forte capacité de liaison isole le câble conducteur de H.F., qui sort du générateur, du courant continu sous haute tension qui alimente le circuit plaque du dernier étage.

L'intensité du faisceau ultra-sonore est réglée par action sur la différence de potentiel d'alimentation du circuit plaque de l'étage de sortie. A cet effet, le transformateur d'alimentation comprend 5 sorties (1.000; 1.500; 2.000; 2.500; 3.000 volts) et un système de résistance sur son primaire, qui permet d'ajuster l'intensité du faisceau ultra-sonore à la valeur voulue.

CHAPITRE II

ELEMENTS CARACTERISTIQUES D'UN FAISCEAU ULTRA-SONORE MESURE DE LA PRESSION DE RADIATION

Un faisceau ultra-sonore est généralement caractérisé par sa longueur d'onde et l'énergie qu'il transporte. Ces deux grandeurs, qui sont évidemment en rapport avec les caractéristiques de fonctionnement du générateur ultra-sonore, ont fait l'objet de nombreuses études. On les trouve développées dans un ouvrage publié en 1937 par Marinesco [5] et résumées dans de nombreux travaux, dont nous citerons seulement : Dognon et Biancani [6]; Bergmann [7]; Bugard et Audouin [8]; Benson Carlin [9]; Duffau [10]; Blanquet [11].

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la longueur d'onde, pour l'appareil dont nous nous sommes servi, est donnée par l'épaisseur du quartz utilisé. La fréquence est donc parfaitement connue.

Notons que des déterminations précises peuvent être faites, en mesurant l'intervalle de deux nœuds, dans un système d'ondes stationnaires, créé par réflexion du faisceau ultra-sonore (interféromètres de Pierce). Cette longueur d'onde peut encore être déduite du spectre d'une lumière monochromatique traversant perpendiculairement le faisceau d'ultra-son. Les variations de pression au sein du liquide où s'effectue la propagation entraînent des modifications de l'indice de réfraction et la formation d'un spectre analogue à celui obtenu au moyen des réseaux classiques.

La connaissance rigoureuse de l'énergie transportée par le faisceau d'ultra-sons est plus difficile.

Si l'on considère un élément du volume du liquide où se propage le rayonnement ultra-sonore, on voit immédiatement qu'il est soumis à un mouvement et, d'autre part, à une variation périodique de pression. Ces deux facteurs représentent une énergie : une énergie de mouvement ou énergie cinétique Wc, et une énergie due à la variation de pression ou énergie potentielle Wp :

$$W = Wc + Wp.$$

On peut calculer chacun des termes du second membre (1), et en rapportant l'énergie W à 1 cm² et à l'unité de temps on a :

$$W\ cm^2 = \frac{2\pi^2 a_0^2 \rho V}{T^2}$$

Dans cette équation, a_0 représente l'amplitude de vibration du quartz; ρ la densité du liquide; V la vitesse de propagation et T la période.

Cette formule, qui donne exactement l'énergie par unité de surface, est, en fait, d'application difficile.

En effet, il est dans la pratique impossible de calculer a_0. Même sa détermination approximative fait intervenir des grandeurs, qu'il est malaisé de mesurer. D'ailleurs, c'est en général de la connaissance expérimentale de W que l'on calcule la valeur de a_0.

En pratique, la pression de radiation ne peut donc être connue que par sa mesure directe.

Cette détermination directe met actuellement en œuvre des techniques qui reposent sur les deux principes suivants :

a) Mesure d'un dégagement de chaleur.

b) Mesure de la force qui équilibre la poussée du faisceau ultra-sonore.

(1) Le détail de ce calcul se trouve dans l'ouvrage de M. Marinesco, déjà cité.

a) **Mesures thermiques** (ou calorimétriques).

La méthode calorimétrique consiste à absorber l'énergie ultra-sonore et à mesurer dans le milieu où elle se dégrade la quantité de chaleur dégagée. L'énergie ultra-sonore est alors donnée par la relation :

$$W = JQ$$

avec :

W énergie dépensée dans le calorimètre, exprimée en joules;

J équivalent mécanique de la calorie;

Q nombre de calories cédées au calorimètre.

Cette méthode, qui a été utilisée par Dognon, est délicate. En effet, les conditions expérimentales sont assez peu favorables à des déterminations calorimétriques rigoureuses. A cette première difficulté, s'ajoute la nécessité d'une absorption quantitative du rayonnement ultra-sonore. Le choix du liquide absorbant est difficile, les bons absorbants étant en même temps de mauvais conducteurs thermiques rendant la mesure de l'élévation de température difficile malgré une agitation soignée.

Il est d'autres facteurs plus importants encore, signalés par Dognon, qui ne permettent pas des mesures absolues rigoureuses. L'effet thermique, provoqué par un faisceau ultra-sonore dans un liquide, est un phénomène complexe, sur la nature duquel on n'a encore que peu de précisions. D'une part, la cavitation, qui prend obligatoirement naissance dans le liquide absorbant, peut apporter des perturbations considérables. D'après Dognon, l'élévation de température serait beaucoup moins due à l'absorption normale du liquide qu'aux frottements de frictions dus à la cavitation. Ces mesures, effectuées avec des thermocouples, confirment l'existence d'un échauffement de friction.

C'est pour l'ensemble de ces raisons : réalisation expérimentale difficile et minutieuse, et connaissance incomplète du phénomène, que ces méthodes calorimétriques sont peu utilisées.

b) **Mesures mécaniques.**

Les mesures mécaniques, si elles peuvent être aussi sujettes à critique, sont cependant d'un maniement plus aisé. C'est sans doute la raison qui les fait préférer aux méthodes précédentes.

Le principe en est simple. Sur le trajet du faisceau d'ultrasons, on interpose un écran. Celui-ci subit une poussée proportionnelle à l'intensité du faisceau; on mesure cette poussée.

Si l'on désigne par α l'angle que fait le faisceau avec l'écran; P la poussée globale exercée par le flux; E la densité d'énergie; S la section du faisceau; K le coefficient de réflexion de la capsule [1]; ces différentes valeurs sont reliées par l'équation :

$$P = E.S. (1 + K) \cos \alpha \qquad (A)$$

Si $\alpha = 60°$; $\cos \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2}$, on a :

$$P = E.S. \qquad (1)$$

Pour que des mesures puissent être effectuées sur ce principe, il est nécessaire que certaines conditions soient remplies.

Tout d'abord, l'écran doit être imperméable aux ultrasons. On utilise pour cela soit une capsule remplie d'air [2], soit un disque recouvert d'une substance absorbante. Il faut ensuite éviter que le faisceau réfléchi vienne de nouveau sur le quartz, ce qui modifierait son amplitude de vibration. (Nous avons vu au chapitre précédent que cette propriété est utilisée dans certains montages, pour augmenter l'amplitude des vibrations émises.)

(1) Ces relations ont été données par C. Florisson, un des premiers collaborateurs de Langevin.

(2) On sait que l'interface liquide air n'est pas franchie par un rayonnement ultra-sonore se propageant dans l'un ou l'autre fluide.

Ces précautions étant prises, P mesuré, on tire alors de la formule (A) E, la densité d'énergie. Pour obtenir E en watts, il suffit d'écrire qu'en l'absence d'écran la poussée de radiation qui se propage avec une vitesse V (vitesse de propagation dans le milieu considéré) produirait un travail P.V. En ramenant à l'unité de surface et à l'unité de temps, on a :

$$E\ (\text{watts/cm}^2) = \frac{P\ (g) \times V\ (m/sec)}{S\ (cm^2)} \cdot 9{,}81 \cdot 10^{-5}.$$

Malgré la simplicité du principe de cette méthode, il est exceptionnel que l'on puisse connaître la valeur absolue rigoureuse de l'énergie ultra-sonore du faisceau.

En effet, les récipients dans lesquels on expérimente sont de petite capacité, et tout le long de leurs parois le faisceau d'ultra-sons se réfléchit. A l'émission normale à la surface du quartz générateur, viennent se superposer une infinité de faisceaux réfléchis, dont on mesure dans un plan seulement la somme des effets.

Pour matérialiser ce phénomène, il suffit d'immerger dans un faisceau d'ultra-sons une ampoule scellée incomplètement remplie d'eau. Le geyser à l'intérieur de l'ampoule est d'autant plus grand que l'on s'éloigne du quartz; il est maximum lorsque le fond de l'ampoule affleure le geyser du premier liquide de transmission. On voit, dans ces conditions, combien, pour ces seules raisons, peut être variable l'énergie ultra-sonore le long d'un faisceau.

Un tel dispositif expérimental, toujours reproduit, fournira des valeurs relatives précises, mais ne donnera généralement qu'un ordre de grandeur de la puissance réelle.

Il existe de nombreux montages dérivés de ce principe, qui sont décrits en particulier dans le mémoire présenté par G. Portmann, M. Portmann, L. Barbe, Ch. Wangermez et P. Blanquet [11].

Le projecteur que nous avons utilisé pour nos expériences, décrit au chapitre précédent, nous imposait, pour la mesure de l'énergie de radiation, des conditions peu favorables. La

cuve d'expérience ayant la largeur du faisceau, il n'était pas possible, en effet, d'incliner le disque écran à 60° sur le faisceau, comme le recommande Florisson.

Malgré les précautions que nous avons prises, un système d'ondes stationnaires prend naissance entre l'écran et le quartz, et les phénomènes de réflexion sur les parois de la cuve ne pouvaient être évités.

Ne pouvant déterminer avec précision la valeur absolue des pressions de radiation utilisées, nous nous sommes seulement appliqué à connaître leurs valeurs relatives aussi exactement que possible, en respectant un protocole expérimental rigoureux.

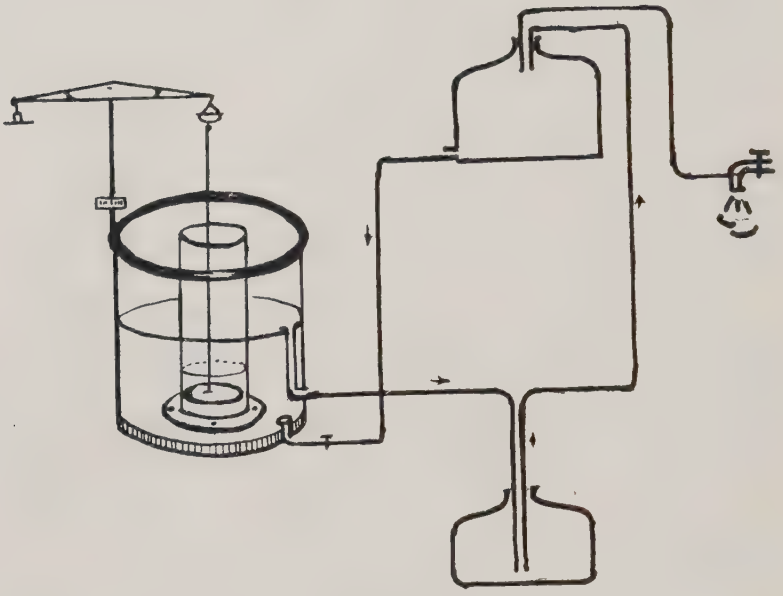
Pour cela, nous nous sommes servi du même disque métallique, dont la face inférieure était recouverte de piscéine. Cette substance absorbante empêchait la transmission du faisceau dans le volume supérieur du liquide, évitant, dans cette partie, la formation d'un nouveau système d'ondes stationnaires. Ce disque était maintenu par une tige rigide, fixée à l'un des plateaux d'une balance. La poussée, ainsi recueillie, était compensée par des poids marqués.

Le volume d'eau placé dans la cuve au moment de l'étalonnage de l'appareil était toujours identique. La rigidité de la tige qui réunissait l'écran au plateau de la balance lui assurait une position toujours semblable; enfin, le support de la balance rendu solidaire de l'armature du projecteur occupait la même place. Le schéma I résume le principe de notre appareillage.

Malgré ces précautions, notre dispositif de mesure présentait trois inconvénients majeurs :

1° Nous ne pouvions suivre les variations éventuelles de la pression de radiation pendant toute la durée d'une expérience, et nous verrons que nous avons été conduit à poursuivre des irradiations jusqu'à plus de deux heures. Or, s'il nous a été possible de maintenir constante la tension d'attaque du quartz, par un jeu de rhéostats sur le primaire du transformateur de haute tension, nous ne pouvions être

certain que le rendement de la transformation de l'énergie fournie en énergie ultra-sonore restait constant. En effet, à côté des variations possibles dues au quartz, devaient



SCHEMA I

s'ajouter les variations du rendement de transmission de la paroi inférieure de la cuve, formée par une membrane de cellulose, sa rigidité variant nécessairement lors de l'inévitable élévation de température des liquides qui la baignaient. S'il était possible d'assurer à la masse d'eau extérieure à la cuve d'expérience (voir schéma I) une température relativement constante grâce à un renouvellement suffisant, la réfrigération du liquide intérieur ultra-sonné était beaucoup moins efficace.

Remarquons ici que la réfrigération par branchement direct sur une prise d'eau assure un excellent refroidissement, mais il y a toujours accumulation de bulles d'air à la face inférieure de la cuve (dégazage de l'eau). Pour remédier à cet inconvénient, nous nous sommes servi d'une eau

préalablement dégazée, conservée sous huile de vaseline. Sur le schéma I, est indiqué le circuit de refroidissement utilisé.

2° Le système d'ondes stationnaires, qui prenait naissance entre le quartz et la face inférieure du disque écran, empêchait sa libre oscillation et le bloquait malgré son inertie à un nœud de vibration.

Cet arrêt est de plus en plus gênant au fur et à mesure qu'augmentent la longueur d'onde utilisée et la pression de radiation.

Nous avons pallié à cela en provoquant l'oscillation de la balance, par des chiquenaudes légères sur le fléau, et en prenant toujours la valeur critique pour laquelle l'écran restait accroché à un nœud de vibration. La balance était alors considérée en équilibre.

3° La sensibilité d'un tel montage n'est pas très grande. L'effet de soupape du disque, et les frottements légers qu'il entraîne, ne permettait pas d'observer une variation pour une surcharge inférieure à 0,02 g.

Les erreurs que nous avons nécessairement commises n'étaient cependant pas de nature à modifier l'allure générale de nos résultats. Nous verrons d'ailleurs, par la suite, que bien d'autres facteurs, beaucoup plus importants, sont de nature à modifier la teneur en huile des émulsions huile-eau. Nous avons, d'autre part, fréquemment été à même de vérifier que les résultats obtenus dans les conditions ainsi précisées étaient parfaitement reproductibles.

Si l'on ne considère nos résultats que du point de vue relatif, les inconvénients notés ci-dessus n'ont que peu gêné notre étude.

Par contre, leur caractère général rend pratiquement impossible une *étude quantitative* précise des effets physico-chimiques des faisceaux d'ultra-sons (1).

(1) Busnel a pu cependant donner des précisions sur la quantité d'O_2H_2 produite [12].

CHAPITRE III

DETERMINATION DES CARACTERES SPECIFIQUES D'UNE HUILE ET RICHESSE DES EMULSIONS

Au cours de cette étude des émulsions huile-eau, nous nous sommes spécialement attaché à la détermination de leur richesse en fonction de la pression de radiation, de la nature de l'huile et de la fréquence. Nous nous étions également proposé de suivre d'aussi près que possible les modifications qui pouvaient affecter l'huile ainsi dispersée dans la phase aqueuse. La très petite quantité d'huile qui passe en émulsion a considérablement restreint le nombre des déterminations que nous pouvions effectuer. Nous verrons dans les prochains chapitres que, dans les meilleures conditions, il n'est possible de recueillir que quelques centigrammes d'huile émulsionnée. Comme aucune constante physique ne pouvait être mesurée, nous avons déterminé l'indice d'iode et l'indice de saponification.

Les techniques classiques relatives à ces deux indices nécessitant des prises d'essai de l'ordre du gramme, nous avons d'abord vérifié qu'elles étaient susceptibles d'une transposition à l'échelle micro-analytique.

Pour l'indice de saponification, nous avons préparé des réactifs acidimétriques dont le titre était en : 10^{-}.

Bien qu'opérant toujours dans des conditions rigoureusement identiques (en particulier pour éviter les pertes possibles d'alcool, nous avons conduit la saponification dans les Erlenmeyers munis de réfrigérents à reflux, à joints émeri), nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants. Les écarts entre deux dosages effectués sur le même échan-

tillon atteignaient parfois 35 %. Ces grandes variations nous paraissent être dues, d'une part, à la prise d'essai très faible (1), qui nécessitait l'emploi de solutions de titre peu élevé, et, d'autre part, à une oxydation partielle de l'alcool au cours de la saponification, qui, négligeable pour des prises d'essai plus grandes, prenait ici une valeur importante.

C'est essentiellement pour cette raison que nous avons abandonné ce dosage.

Il n'en a pas été de même pour l'indice d'iode. La technique classique de la mesure s'est montrée fidèle à l'échelle micro-analytique. Nous avons même pu réduire ici la prise d'essai jusqu'à 0,01 g (2). Les écarts les plus importants que nous avons observés sur un même échantillon n'ont jamais excédé 4 %.

Nous avons, d'autre part, également rencontré quelques difficultés pour la détermination de la richesse en huile des émulsions préparées. Etant donnée leur opalescence, nous avons tout d'abord pensé qu'elles pouvaient se prêter à des déterminations néphélométriques (3). Malgré toutes les précautions prises, les résultats ont encore été décevants. Il nous est apparu que la taille différente des particules huileuses, et la rapidité avec laquelle ces émulsions perdent leur homogénéité, sont, en grande partie, responsables de notre échec (4).

(1) De l'ordre du centigramme.

(2) A titre d'exemple, nous donnons ici le détail d'une de ces déterminations :

Huile d'amandes ultra-sonnée.

Prise d'essai	0,014 g	0,0124 g
Volume d'$S_2O_3Na_2$	4,36	4,70
Témoin $S_2O_3Na_2$	7,40	7,40
Indice calculé	96	102

(3) Nous tenons à remercier ici M. le Professeur Cazeau, qui a bien voulu mettre à notre disposition un réfractomètre de Pulfrich.

(4) Sans qu'il s'ensuive une nécessaire floculation, les plus grosses particules se rassemblent à la partie supérieure de l'émulsion.

Nous avons dû rejeter également toutes les méthodes reposant sur l'extraction de l'huile par un solvant, évaporation et pesée. En effet, la stabilité des émulsions préparées ne permettait pas une facile extraction de l'huile. La simple agitation à l'éther ne les détruisait pas, et certaines ne paraissaient pas modifiées après ultra-sonnage en présence d'éther ou de chloroforme.

Nous avons choisi pour ce dosage une technique plus brutale. L'émulsion obtenue, encore homogène, est rapidement décantée : 20 ml, exactement mesurés, sont placés dans un bécher taré. La phase aqueuse est évaporée à une température inférieure à 80°. Le résidu est pesé, et le résultat exprimé en grammes pour 100 ml de l'émulsion initiale.

Avant d'utiliser d'une façon systématique cette méthode, nous nous sommes assuré qu'elle n'introduisait pas de cause d'erreur. Pour cela, nous avons d'abord vérifié que le maintien à 80° pendant plusieurs heures d'un échantillon des huiles que nous avons expérimentées n'entraînait aucune modification décelable de son poids. Voici, à titre d'exemple, le détail d'une expérience portant sur de l'huile d'olive :

Poids de la prise d'essai : 0,1721 g;
après 24 heures d'étuve à 60° : 0,1718 g.

Nous avons également vérifié que le contact de l'huile avec l'eau et l'évaporation de cette dernière dans les conditions précédemment décrites n'entraînaient pas de changement de poids :

Prise d'essai : 0,0353 g, additionné de 10 ml OH_2, après 24 heures d'étuve, on trouve : 0,0356 g.

Cette méthode, simple dans son principe, n'est pas d'une pratique aisée. En effet, l'évaporation de la phase aqueuse est longue. Pour les émulsions riches, il se forme rapidement à la surface une couche huileuse, assez épaisse, pour freiner l'évaporation. Dans ces cas défavorables (huile de paraffine),

plusieurs jours sont nécessaires pour obtenir la disparition complète de la phase aqueuse.

La fidélité dont témoignent les résultats du tableau suivant nous a fait conserver cette méthode :

HUILES	PRISES D'ESSAI	
	I	II
Amandes douces	0,0101	0,0105
Olives	0,0150	0,0153
Paraffine	0,0313	0,0348
Ricin	0,0144	0,0150

Indiquons encore que nous avons eu recours à cette technique d'évaporation, pour obtenir les échantillons d'huile qui nous ont servi à la détermination de l'indice d'iode. Ici encore, nous nous sommes assuré que le chauffage même prolongé, à une température comprise entre 60° et 80°, n'apportait pas de modifications importantes de la valeur de ces indices. Le tableau suivant résume les déterminations que nous avons effectuées.

HUILES	INDICE D'IODE	
	Témoin	Chauffée
Amandes douces	75	76
Olives	72	76
Paraffine	0	0
Ricin	78	83

Nous nous étions proposé de mesurer quelques constantes physiques des émulsions préparées. En particulier, nous avions pensé pouvoir donner la valeur de la tension super-

ficielle et la valeur de la viscosité. Les méthodes classiques nous ont donné des résultats inconstants, que nous n'avons pu retenir. Nous pensons que l'évolution rapide de ces émulsions, qui se traduit, comme nous l'avons déjà indiqué, par le rassemblement des plus grosses particules huileuses en surface, serait la cause des variations que nous avons relevées.

DEUXIÈME PARTIE

RICHESSE DES ÉMULSIONS HUILE DANS L'EAU

La deuxième partie de notre travail sera consacrée à l'exposé des résultats expérimentaux. Nous étudierons successivement la richesse des émulsions en fonction de la fréquence, puis l'influence de la nature de l'huile émulsionnée.

Dans le dernier chapitre, consacré au mécanisme de formation, nous avons groupé les remarques et les hypothèses que nous avons faites au cours de l'expérimentation.

Préalablement à cet exposé, nous donnerons, dans un premier chapitre, une analyse des travaux jusqu'ici publiés et spécialement consacrés aux émulsions huile-eau.

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE DES TRAVAUX RELATIFS AUX EMULSIONS HUILE-EAU

Les ultra-sons ont fait l'objet de nombreux traités, où sont exposées techniques de production et propriétés. Parmi ces ouvrages généraux, nous citerons celui de N. Marinesco [5], où est exposée la théorie des générateurs à quartz piézo-électrique, et le calcul des principales propriétés des faisceaux d'ultra-sons. Un chapitre y est consacré à la production d'émulsions par dispersion des métaux dans l'eau. Les hypothèses développées, relatives à la formation des émulsions, seront résumées au chapitre IV.

Le premier et le deuxième chapitre du livre de A. Dognon, et E. et H. Biancani [6], concernent les principales propriétés et la production des ultra-sons. Dans le paragraphe ayant trait aux émulsions, ces auteurs indiquent seulement avoir obtenu, comme Marinesco, des émulsions d'huile et d'eau, et signalent que, dans certaines conditions, l'action du rayonnement ultra-sonore peut provoquer la floculation du colloïde. Nous citerons pour mémoire les ouvrages de Benson Carlin [9], consacrés presque exclusivement aux générateurs ultra-sonores, et celui de A. Denier [13] sur les applications médicales des ultra-sons.

En 1939, L. Bergmann [7] a publié un important volume sur *Les ultra-sons et leurs applications scientifiques et techniques*. L'auteur y traite de la production des émulsions toluène-eau, et analyse les travaux de Wood et Loomis [1], Richards [2-14], Roqowski et Söllner [3], Bondy et Söllner

[15-16-17], Harvey [18], Daniewski [19], qui ont tous pour objet essentiel le mécanisme de formation des émulsions.

Bugard et Audouin [8], dans une monographie, consacrent un paragraphe aux émulsions huile et eau. Ces auteurs reprennent l'énumération des travaux précédents, et mentionnent quelques applications pratiques rapportées par Chambers [20], Singer et Ruckstein [21]. Mlle R. Anstett [22] a, elle aussi, groupé dans une thèse de doctorat l'ensemble des connaissances sur les générateurs, les propriétés et les effets du faisceau ultra-sonore.

A notre connaissance, seuls A. Audouin et G. Levavasseur [4] ont étudié d'une façon systématique la production d'émulsions, par action d'un rayonnement ultra-sonore, sur un mélange d'eau et d'huile.

Ils ont confirmé les observations faites par d'autres auteurs, et montré que l'on obtient, quelle que soit la fréquence, mais pour une pression de radiation suffisante, une émulsion stable d'huile dans l'eau. Enfin, la nature des ondes ultra-sonores n'est pas indifférente. La viscosité et la nature de l'huile influent sur le sens de l'émulsion, eau dans l'huile ou huile dans l'eau. Ils ont également envisagé l'action des adjuvants, et indiqué que la taille des particules d'eau émulsionnées dans l'huile est de l'ordre de 10 μ, et des particules d'huile émulsionnées dans l'eau, de 0,5 à 5 μ.

CHAPITRE II

RICHESSE DES EMULSIONS EN FONCTION DE LA FREQUENCE

Nous avons limité notre expérimentation à l'huile d'amandes douces, d'olives, de paraffine et de ricin [1]. Pour ces quatre huiles, nous avons mesuré pour une même pression de radiation, et pour différentes fréquences, la teneur en huile des émulsions huile/eau, en fonction du temps d'irradiation. Le protocole expérimental, rigoureusement identique pour toutes les déterminations effectuées, était le suivant :

Une fois réglé le potentiel d'attaque du quartz, et le débit plaque pour obtenir la pression de radiation voulue, nous plaçons dans la cuve à expérience 50 ml d'eau distillée et 5 ml d'huile, mesurés exactement. L'appareil mis en route, la pression de radiation est maintenue constante, comme nous l'avons indiqué au chapitre II de la première partie.

Les résultats de ces déterminations sont groupés dans cinq graphiques A, B, B', C, D, où sont portés pour une même huile, en ordonnées, le poids d'huile (en grammes) contenu dans 100 ml d'émulsion, et en abscisses le temps. Les fréquences et les pressions de radiation pour lesquelles ces courbes ont été obtenues sont mentionnées sur les graphiques.

(1) Nous avons volontairement écarté les huiles animales, de composition toujours très complexe. Elles nous ont paru devoir mieux s'intégrer dans une étude des émulsions obtenues avec adjuvants.

TABLEAU A. — Huile d'amandes douces.

	958 Kc/s	577 Kc/s	412 Kc/s	288 Kc/s
5′	—	—	—	0,20
10′	—	0,13	—	—
15′	0,05	—	—	—
20′	—	0,30	0,03	0,10
30′	0,15	—	—	0,27
40′	—	0,33	0,05	0,27
45′	—	—	0,05	—
50′	0,21	—	—	—
70′	0,25	0,24	0,06	0,25
80′	—	—	—	0,53
90′	0,24	0,21	0,10	—
110′	—	—	0,08	0,48
150′	—	—	0,10	—
190′	—	—	0,10	—

GRAPHIQUE A

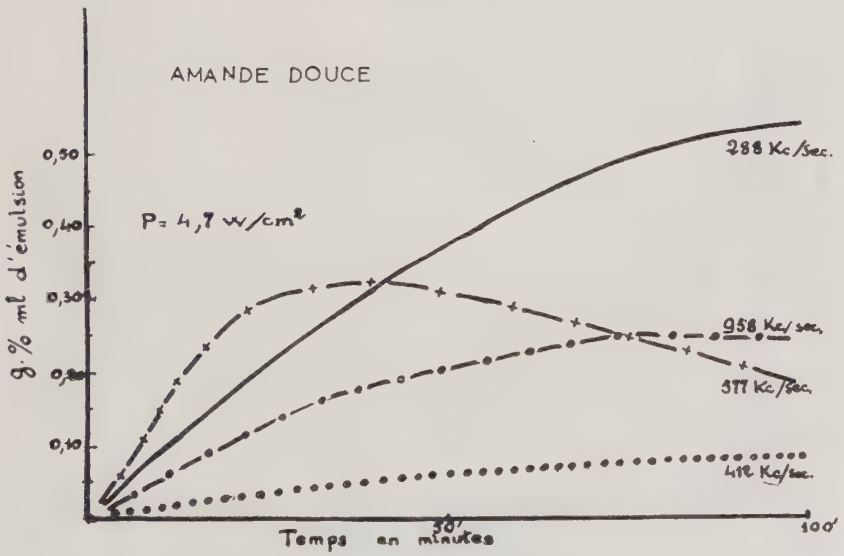


TABLEAU B. — **Huile d'olive.**

	958 Kc/s	577 Kc/s	412 Kc/s	288 Kc/s
10′	—	0,03	0,08	0,34
15′	0,13	—	—	—
20′	—	0,056	0,21	0,57
30′	0,18	—	—	—
35′	—	—	—	0,49
40′	—	0,14	0,21	—
50′	0,22	—	—	—
55′	—	—	—	0,54
70′	0,23	0,22	0,33	—
75′	—	—	—	0,61
90′	0,31	0,16	0,33	—
110′	—	—	0,63	—
120′	0,32	—	—	—
150′	—	—	0,69	—
200′	—	—	0,81	—
250′	—	—	0,92	—
300′	—	—	0,95	—

GRAPHIQUE B

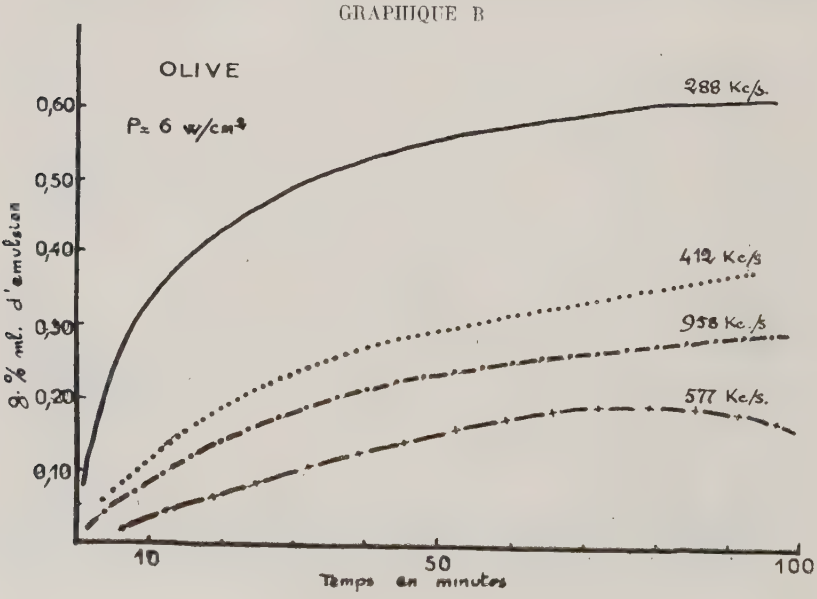


TABLEAU B'. — **Huile d'olive.**

	958 Kc/s	577 Kc/s	412 Kc/s	288 Kc/s
5'	—	—	—	0,04
10'	—	0,02	—	0,05
15'	0,03	—	0,04	—
20'	—	0,04	—	0,05
30'	0,04	—	0,06	—
35'	—	—	—	0,11
40'	—	0,08	—	—
45'	—	—	0,07	—
50'	0,096	—	—	—
55'	—	—	—	0,12
60'	—	—	0,08	—
70'	0,063	0,06	—	0,53
90'	0,060	0,09	0,11	—
120'	—	—	0,14	—
200'	—	—	0,21	—
240'	—	—	0,25	—

GRAHIQUE B'

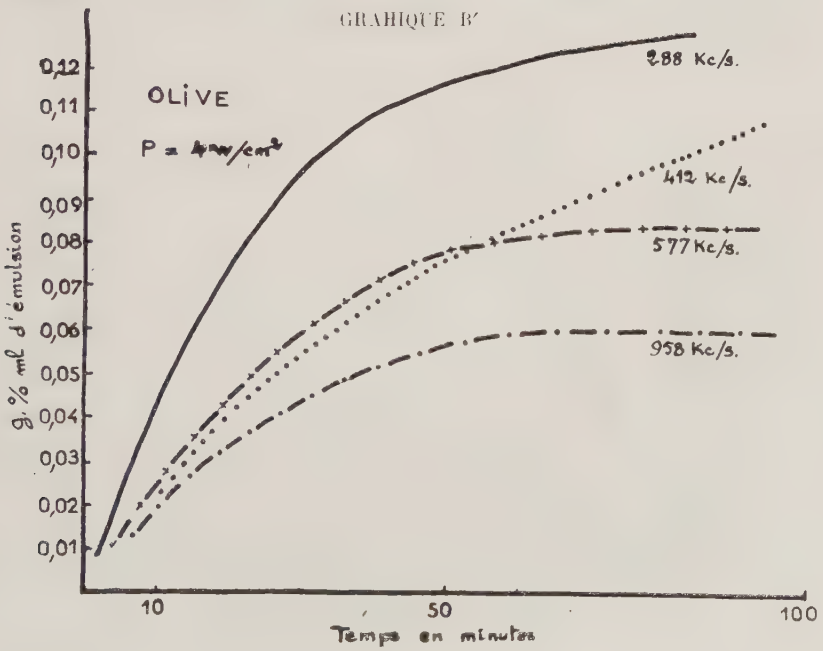


TABLEAU C. — **Huile de paraffine.**

	958 Kc/s	577 Kc/s	412 Kc/s	288 Kc/s
10′	—	—	—	0,32
15′	0,05	0,11	0,02	—
20′	—	—	—	0,38
30′	0,15	0,16	0,06	0,60
40′		—	—	0,81
50′	0,23	0,35	0,17	0,91
60′	—	—	—	1,61
70′	0,28	0,34	0,16	1,79
90′	0,17	0,34	0,20	1,24
100′	—	—	—	1,64
120′		—	0,31	—
180′		—	0,31	—
300′		—	0,59	

GRAPHIQUE C

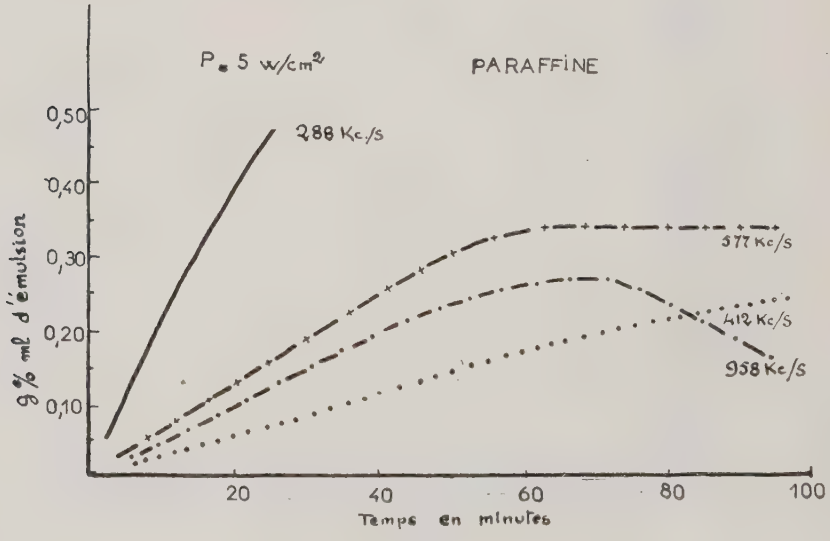
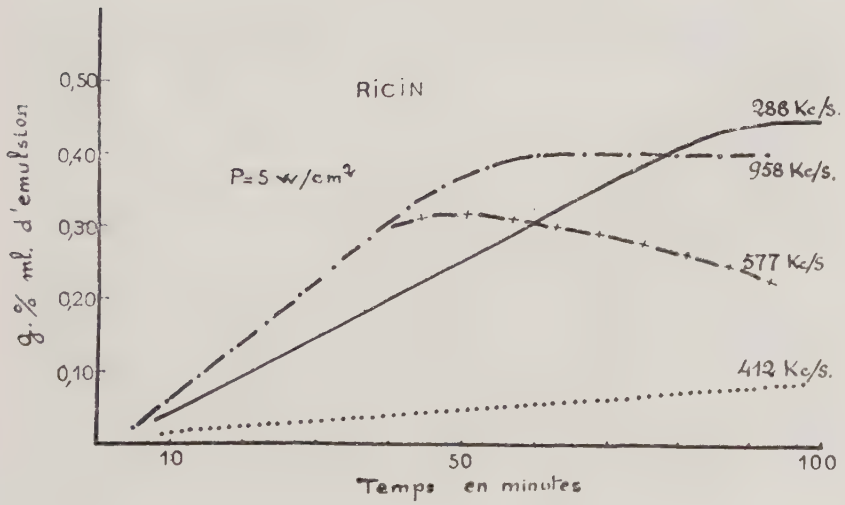


TABLEAU D. — Huile de ricin.

	958 Kc/s	577 Kc/s	412 Kc/s	288 Kc/s
5′			—	0,017
10′		0,02	0,017	0,043
15′	0,13		—	—
20′		0,14		0,102
30′	0,15			
40′		0,31	—	0,22
45′			0,037	—
50′	0,40	—	—	—
70′	0,40	0,18	0,073	0,344
90′	0,40	0,29	0,074	0,45
100′	—			0,44
110′			—	0,41
120′			0,25	—
180′		—	0,13	

GRAPHIQUE D



On remarquera que les valeurs (2) qui ont servi à tracer ces courbes rapportées dans les tableaux A, B, B', C et D ne sont pas homogènes. L'écart des résultats obtenus est dû aux nombreux facteurs qui interviennent dans la formation de ces émulsions, et en particulier à l'importance du déferlement et de l'agitation (chap. IV, Deuxième partie)

Les courbes ont toutes la même allure générale. A une partie régulièrement croissante, fait suite un palier. La richesse de l'émulsion en huile serait donc, au début, directement proportionnelle au temps, puis interviendrait un processus de destruction, qui équilibrerait exactement la formation.

Cependant, dans certaines conditions, il faut admettre que la vitesse de destruction puisse devenir plus rapide que la vitesse de formation. Nous avons pu observer un tel processus sur les graphiques A, B, C et D. On voit, en effet, certaines courbes croître, passer par un maximum, puis décroître. Cette destruction de l'émulsion s'observe pour la même fréquence (577 Kc/s), l'huile de paraffine exceptée, pour laquelle N = 958 Kc/s. Ce phénomène de destruction apparaît dans tous les cas où la teneur en huile de l'émulsion est comprise entre 0,20 et 0,30 ml %.

Nous verrons ultérieurement que d'autres auteurs avaient déjà envisagé l'hypothèse d'un processus simultané de formation et de destruction, à la suite, semble-t-il, d'observations plus grossières.

Nous avons observé qu'à cette diminution succède une nouvelle période d'enrichissement. Cette observation exclut la possibilité d'une destruction totale de l'émulsion, et traduit plutôt l'existence d'un équilibre instable.

Pour la fréquence 412 Kc/s, les courbes sont d'un type légèrement différent : l'enrichissement en huile demeure directement proportionnel au temps. Malgré des irradiations très longues (t = 300 mn), nous n'avons jamais pu obtenir, à cette fréquence, un équilibre entre la vitesse de formation

(2) Pour ne pas nuire à la netteté des graphiques, nous n'avons pas figuré les valeurs qui ont servi à leur tracé.

et la vitesse de destruction. Pour cette fréquence, qui manifeste un comportement tout à fait singulier, le rendement [3] est toujours mauvais, sauf pour l'huile d'olives ultra-sonnée à faible énergie.

Pour les huiles d'olives et de paraffine, la courbe enveloppante pour la première heure d'irradiation correspond à une fréquence de 288 Kc/s. Pour l'huile d'amandes douces et de ricin, ce sont respectivement les fréquences de 577 Kc/s et 958 Kc/s. Si on remarque que pour l'huile de ricin les courbes correspondant aux fréquences 577 et 958 Kc/s sont longtemps confondues, on est conduit à penser que d'une façon générale au début de l'irradiation le meilleur rendement est obtenu pour N = 288 Kc/s; N = 577 Kc/s = 2 × 288 Kc/s; et N = 958 Kc/s ≠ 288 Kc/s × 3 Kc/s.

Ces résultats font penser à la possibilité d'une fréquence privilégiée pour laquelle, ou pour les harmoniques de laquelle, le rendement serait maximum. Cette fréquence pourrait être voisine de 288 Kc/s [4].

La concentration maxima, différente pour chaque huile, n'est obtenue ni pour la même fréquence, ni au bout du même temps, comme le montrent les résultats groupés dans le Tableau II.

TABLEAU II. — **Concentration maxima.**

HUILES	PRESSION de radiation	FREQUENCE	TEMPS	CONCENTRATION g %
Amandes douces	4,7 W/cm²	288 Kc/s	80′	0,53
Olives	4 W/cm²	412 Kc/s	240′	0,25
	6 W/cm²	412 Kc/s	300′	0,94
Paraffine	5 W/cm²	288 Kc/s	70′	1,8
Ricin	5 W/cm²	288 Kc/s	90′	0,45

(3) Nous entendons ici par rendement la richesse de l'émulsion pour un temps d'irradiation donné. Ou encore, la vitesse avec laquelle se forme l'émulsion.

(4) La gamme des fréquences que nous avons étudiées ne nous permet pas de présenter ces résultats autrement que sous la forme d'hypothèse.

Ce n'est qu'au bout d'un temps d'irradiation très long, de 4 et 5 heures pour l'huile d'olive, que la teneur en huile est maxima. L'huile de paraffine mise à part, la richesse de l'émulsion varie en gros, dans le même sens que la pression de radiation, mais, comme nous le verrons en détail dans un prochain chapitre, la nature de l'huile est un facteur plus important. Notons encore que la fréquence, qui au début conduit au meilleur rendement, ne fournit pas toujours des émulsions les plus riches.

Tant dans la rapidité de formation que dans la richesse des émulsions fournies, la fréquence paraît jouer un rôle prépondérant. Le cas de l'huile de paraffine que nous avons jusqu'ici laissé de côté nous en fournira le meilleur exemple.

Remarquons tout d'abord que les concentrations maxima ont été obtenues pour les fréquences les plus basses. Si nous avions limité à 100 minutes le temps d'irradiation, nous aurions conclu que, dans tous les cas, les meilleurs résultats sont obtenus avec N = 288 Kc/s. Cependant, le chevauchement et l'ordre différent, pour chaque huile, des courbes de concentration en fonction du temps nous aurait interdit de penser qu'il suffit de diminuer la fréquence pour obtenir un enrichissement rapide et maximum. Il semble bien en effet, et cela paraît se vérifier pour l'huile de paraffine, qu'il existe pour chaque huile une fréquence optima. La richesse des émulsions pour cette huile avec N = 288 Kc/s n'a rien de comparable avec tous les autres résultats obtenus. Alors que pour les autres fréquences la teneur en huile des émulsions est du même ordre de grandeur, brusquement le rendement et la concentration deviennent très grands.

Nous sommes ainsi conduit à penser qu'à chaque huile correspond une « fréquence de résonance », pour laquelle la dispersion dans l'eau se ferait avec un rendement privilégié.

Pour cette fréquence, la pression de radiation conserve toute son importance. En effet, pour une pression de radiation de 4 W/cm^2, avec N = 288 Kc/s (tableau III), le maxi-

mum à 50 mn correspond à 0,20 g d'huile émulsionnée dans 100 ml. Pour une diminution de 20 % de la pression de radiation, la teneur en huile diminue de 88 %.

TABLEAU III. — **Huile de paraffine.**

	288 Kc/s		288 Kc/s
10′	0,05	50′	0,22
20′	0,06	60′	0,21
30′	0,11	70′	0,22
40′	0,17		

Dans les travaux déjà cités, nous n'avons pas trouvé des précisions suffisantes pour comparer utilement les observations des auteurs avec les résultats que nous venons d'exposer.

En effet, Bondy et Söllner [16] ont bien obtenu un enrichissement constant en fonction du temps d'irradiation, mais ils ont expérimenté des systèmes eau-toluène, et ont limité leur temps d'expérience à 30 minutes. Or, nous n'avons jamais obtenu un arrêt de l'enrichissement avant 40 à 50 minutes. Audouin et Levavasseur [4] indiquent sans autre précision que le taux « d'émulsification » devient rapidement « égal au taux de floculation » (5).

Ce premier groupe de résultats nous a permis de montrer qu'il existe pour chaque huile une fréquence pour laquelle la teneur en huile de l'émulsion est la plus élevée et nous laisse soupçonner l'existence d'une « fréquence de résonance » pour un couple donné : pression de radiation-fréquence.

(5) Nous envisageons au chapitre Ier de la Troisième partie une des causes possibles de cet équilibre.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HUILE EMULSIONNEE

Dans le précédent chapitre, nous avons montré l'importance de la fréquence dans la formation des émulsions huile-eau. Nous avons même indiqué qu'elle pourrait expliquer, en tenant compte de la pression de radiation, la rapidité différente de leur formation. Nous avons pensé que d'autres facteurs pouvaient intervenir, et en particulier la nature de l'huile utilisée. Pour cette étude, nous avons maintenu aussi constants que possible tous les facteurs, en particulier la pression de radiation et la température. Pour cela, nous avons irradié les quatre huiles étudiées, dans des conditions identiques, pendant des temps aussi courts que possible (1). Les résultats de nos expériences sont réunis dans le tableau IV. Pour des raisons de commodités expérimentales, la pression de radiation a varié d'une fréquence à l'autre.

TABLEAU IV

HUILES + H_2O	288 Kc/s	412 Kc/s	577 Kc/s	958 Kc/s
Temps d'irradiation	10′	35′	15′	15′
Amandes douces	0,23	0,06	0,01	0,16
Olives	0,24	0,1	0,02	0,21
Paraffine	0,13	0,09	0,02	0,18
Ricin	0,07	0,02	0,03	0,14

(1) Comme pour les temps courts, le rendement varie beaucoup d'une fréquence à l'autre, et comme il était nécessaire d'obtenir une teneur en huile suffisante, nous avons été conduit à irradier pendant des temps variables.

Les résultats montrent que c'est l'huile d'olive qui s'émulsionne le plus rapidement, puis l'huile d'amande et l'huile de paraffine, enfin l'huile de ricin. Quelles que soient les fréquences, les trois premières forment un groupe assez homogène. L'huile de ricin ne fournit des concentrations du même ordre que pour les hautes fréquences. Nous trouvons ici encore un exemple de l'importance de ce facteur dans la formation des émulsions.

Le fait que pour l'huile de ricin, avec N = 958 Kc/s, la teneur de l'émulsion est du même ordre de grandeur que pour les autres huiles pourrait faire éliminer toute relation entre la rapidité de formation de l'émulsion et la viscosité. On sait, en effet, que la viscosité des huiles d'olives, d'amandes douces et de paraffine est voisine et beaucoup plus faible que celle de l'huile de ricin.

Il n'est cependant pas exclu que la viscosité puisse jouer un rôle important. On peut, en effet, admettre qu'il existe pour chaque huile une absorption maxima de l'énergie ultrasonnée, entraînant une variation locale importante de la viscosité. Cet abaissement faciliterait la dispersion de l'huile dans la phase aqueuse. Les conditions dans lesquelles nous avons travaillé ne nous permettaient pas des mesures de température suffisamment précises pour justifier cette hypothèse (2).

Les variations de la tension superficielle interviennent elles aussi dans la formation de l'émulsion.

Audouin et Levavasseur [4] ont indiqué, en 1949, que la présence d'agents émulsionnants permet d'augmenter considérablement la richesse des émulsions, sans toutefois en modifier le sens. Nous avons indiqué dans la première partie les raisons qui nous ont fait abandonner sa mesure.

A côté de leurs caractères physiques, la composition chi-

(2) Dans le prochain chapitre, nous verrons que l'émulsion huile-eau est toujours précédée de l'émulsion eau-huile. Ce ne serait donc pas les variations de viscosité de l'huile qui interviendraient, mais les variations de viscosité de cette émulsion.

mique des échantillons intervient aussi pour une large part dans l'obtention des émulsions. Söllner et Bondy [16] ont montré, dès 1936, que l'addition d'une substance « protectrice » augmentait considérablement la quantité d'huile émulsionnée. Ces observations ont été de nouveau confirmées en 1949 par Audouin et Levavasseur [4]. Compte tenu des précisions données par ces auteurs, il ne nous a pas paru nécessaire de reprendre ces travaux, qui débordaient d'ailleurs le cadre que nous nous étions fixé.

CHAPITRE IV

QUELQUES REMARQUES CONCERNANT LE MECANISME DE FORMATION

Au chapitre I[er] de cette deuxième partie, nous avons vu que c'est le mécanisme de formation qui a surtout retenu l'attention des chercheurs. Wood et Loomis [1], qui avaient constaté dès 1927 la formation d'émulsion sous l'action d'un faisceau ultra-sonore, avaient pensé que cette émulsion était due à un simple phénomène mécanique : la poussée ultra-sonore projetterait des gouttelettes d'eau dans la phase huileuse, où elles resteraient émulsionnées. Richards [2-14] a montré que si cette conception schématique pouvait être retenue, d'autres phénomènes intervenaient. Cet auteur a indiqué que la formation des émulsions se fait aussi au contact des parois des récipients. Cette influence de la paroi dans l'action des ultra-sons est assez générale et a été récemment mise en évidence par Dognon et Simonot [23], qui utilisaient non la formation de l'émulsion, mais le pouvoir hémolitique et la décomposition de l'iodure de potassium. Roqowski et Söllner [3], puis Bondy et Söllner [15-16], ont mis en évidence le rôle déterminant de la cavitation : en son absence, il n'y a pas d'émulsion, sauf pour les émulsions de mercure. Söllner [24] a précisé que la cavitation se manifeste surtout aux interfaces, où elle donne naissance à des solutions de continuité qui favorisent la formation des émulsions. Toutefois, lorsque les gaz dissous sont en concentration trop grande, ils ont une influence défavorable. Bondy et Söllner [15-16] ont fait une étude quantitative de cette action.

De nombreux facteurs, indépendants de la nature de l'échantillon traité, ont été retenus, mais aucune théorie satisfaisante du phénomène n'a été donnée.

Nous exposerons ici quelques-unes des remarques faites concernant la formation de ces émulsions et susceptibles d'apporter quelques précisions nouvelles.

Avant de fixer définitivement le protocole de nos expériences, nous nous étions demandé quelle était l'importance des volumes relatifs d'huile et d'eau, et si le mode d'addition de l'huile était susceptible de modifier la richesse des émulsions. Mais, dès le début de cette étude, nous avons observé qu'un autre phénomène, plus déterminant, la rendait inutile. Il nous est apparu, en effet, que le déferlement des liquides ultra-sonnés favorisait considérablement la formation de l'émulsion huile dans l'eau.

Ce phénomène est constant et se retrouve pour toutes les huiles. On observe, en effet, que lorsque apparaissent les premières particules d'huile dans la phase aqueuse, l'émulsion de l'eau dans l'huile est déjà très riche. Ces observations ne sont pas tout à fait en accord avec les conclusions de Audouin et Levavasseur, pour lesquels la fréquence favorise la formation tantôt de l'émulsion eau-huile, tantôt l'émulsion huile-eau. Pour nous, toutes les fréquences favorisent au début l'émulsion eau-huile, et c'est à partir de celle-ci que s'élabore l'émulsion huile-eau.

Pour des pressions de radiation faible, de l'ordre de 0,5 W/cm^2, on peut empêcher ce déferlement au moyen d'une couche d'huile suffisamment épaisse. L'émulsion obtenue dans ces conditions est de titre très faible et toujours inférieur à celui de l'émulsion, qui prend naissance lorsque le déferlement a lieu. Le mode d'addition de l'huile n'acquiert une grande importance que pour les faibles pressions, où l'addition goutte à goutte n'empêche pas la phase aqueuse de déferler.

Pour faciliter notre expérimentation, nous avons ajouté au début, et en une seule fois, le volume d'huile que nous

avions choisi, la pression de radiation étant suffisante pour obtenir, au moins, le déferlement de l'huile [1].

Nous avons, d'autre part, observé (quelles que soient l'huile et la fréquence) que la formation de l'émulsion d'huile dans l'eau ne devenait importante que lorsque la phase aqueuse perçait la couche d'huile et venait former « un geyser ». Aussi longtemps que l'huile seule déferle, on ne distingue que de rares et très petites particules d'huile dans l'eau. Avec N = 958 Kc/s, et l'huile de ricin, pour une pression de radiations de 6 W/cm², sous l'action du faisceau ultra-sonore, la couche huileuse normalement établie se rassemble au centre du récipient en une énorme goutte, qui oscille à raison d'une vibration environ par seconde. Tant que dure ce phénomène (2 ou 3 minutes environ), il se forme une émulsion d'eau dans l'huile, et la phase aqueuse est à peine opalescente. Au contraire, lorsque l'eau vient déferler au centre de la cuve, l'émulsion d'huile dans l'eau s'enrichit très rapidement.

Ces observations nous ont ainsi conduit à préciser le rôle joué par le déferlement de la phase aqueuse. Pour cela, nous avons empêché tout geyser en plaçant au contact de l'huile un disque métallique exactement adapté à la cuve d'expérience. Nous avons ainsi traité de l'huile de paraffine avec N = 288 Kc/s pour P = 5 W/cm². Il se forme immédiatement un système d'ondes stationnaires par réflexion sur la surface métallique, et la couche d'huile présente une concavité dirigée vers le quartz. Ainsi, nous n'avons pas observé la formation de bulles gazeuses. Après 60 minutes d'action des ultra-sons, une émulsion eau-huile et une émulsion huile-eau s'étaient formées; toutes deux étaient

(1) Une série d'expériences nous avait montré que la richesse de l'émulsion est la même lorsque l'huile est ajoutée goutte à goutte ou en une seule fois quand la pression est suffisante pour maintenir dans tous les cas le déferlement.

A titre d'exemple, nous mentionnons ci-dessous le détail de l'une d'elles. L'addition de 1,3 g d'huile à l'aide d'un capillaire conduit à une émulsion huile-eau contenant 0,24 g d'huile pour 100 ml d'émulsion. L'addition en une seule fois de 1,3 g d'huile donne 0,22 g.

constituées par des particules extrêmement fines, les particules d'huile restant cependant beaucoup plus petites que les particules d'eau émulsionnées dans l'huile. La teneur en eau de la phase aqueuse était de 0,33 g % ml d'émulsion. La quantité d'huile émulsionnée dans l'eau était trop faible pour être déterminée.

Donc, comme Audouin et Levavasseur [4] l'ont mentionné, la formation d'un système d'ondes stationnaires stable ne facilite pas la formation des émulsions. Cela nous paraît dû moins aux ondes stationnaires elles-mêmes qu'à l'absence d'agitation des deux liquides.

Les observations précédentes confirment le rôle essentiel du déferlement dans l'enrichissement des émulsions. On peut penser que ce phénomène est conditionné par la redissolution de l'air dans les gouttes d'eau projetées (cavitation entretenue), et, d'autre part, par l'augmentation des surfaces de contact entre les deux phases liquides. Lorsque le déferlement de l'eau se produit à travers la couche huileuse, on voit se former successivement d'énormes gouttes d'huile au sein desquelles prend naissance une émulsion d'eau dans l'huile, puis ces gouttes se multiplient et diminuent de volume au fur et à mesure que les deux émulsions deviennent plus riches.

TROISIÈME PARTIE

CARACTÈRES DES ÉMULSIONS OBTENUES

CHAPITRE PREMIER

CARACTERES PHYSIQUES

Pour toutes les fréquences et pour toutes les pressions de radiation que nous avons utilisées, nous avons obtenu les deux émulsions huile-eau et eau-huile. Un simple examen microscopique montre que les particules d'eau émulsionnées dans l'huile possèdent une taille variable, mais toujours de beaucoup supérieure à la taille des particules d'huile dispersées dans l'eau.

Lorsque la pression de radiation est faible, les particules d'huile émulsionnées sont très fines, leur diamètre apparent moyen oscillant entre 0,5 et 1 μ. Lorsqu'on empêche le déferlement, comme il a été indiqué au chapitre III de la Deuxième partie, elles ont environ 0,5 μ de diamètre apparent et leur taille est plus homogène. On distingue cependant, à l'ultra-microscope, quelques particules beaucoup plus fines.

Si l'on ultra-sonne avec une pression de radiation élevée, le diamètre moyen des gouttelettes d'huile augmente considérablement (4 μ environ). Certaines atteignent un volume tel que l'émulsion obtenue n'est plus homogène, les gros

éléments se rassemblant très vite à la surface de l'émulsion, où quelques-unes floculent et donnent une mince pellicule d'huile.

Ces observations nous ont conduit à penser que l'enrichissement, certainement dû à un nombre plus grand de particules émulsionnées, est aussi dû à l'accroissement du volume de ces particules (1). Nous venons de voir qu'elles peuvent floculer spontanément, sans doute plus vite sous l'action des ultra-sons, et pourraient être la cause de l'équilibre que nous avons décrit dans la partie précédente.

Cette taille différente des particules émulsionnées a été observée pour toutes les fréquences utilisées. Cependant, à pression de radiation égale aux basses fréquences, les particules volumineuses sont en plus grand nombre qu'aux fréquences plus élevées.

Les particules d'huile, ainsi dispersées dans la phase aqueuse, sont toutes animées du mouvement brownien. Pour les plus volumineuses, il n'est d'ailleurs pas nécessaire de recourir à l'ultra-microscopie pour l'observer.

Une électrophorèse, conduite dans un tube en U avec une différence de potentiel d'environ 200 volts, nous a montré que ces particules sont toutes, et toujours, chargées négativement.

*
* *

Comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre III (première partie), les émulsions d'huile dans l'eau se sont montrées remarquablement stables. Si on élimine les plus grosses particules qui viennent se rassembler à la surface, où elles finissent par floculer, les émulsions formées de fines particules sont d'une stabilité pratiquement indéfinie. (Nous conservons depuis plus de trois ans des échantillons de ces émulsions.)

(1) Sans qu'il soit possible de savoir si leur accroissement de volume est dû à la fusion de plusieurs particules plus petites, ou si elles sont spontanément formées.

Outre leur stabilité dans le temps, les émulsions préparées ne sont pas détruites par dilution. L'addition de sels neutres et d'acides à de fortes concentrations ne les altère que très faiblement. L'agitation avec de l'éther n'extrait qu'une infime partie de l'huile dispersée.

L'action d'ultra-sons de fréquence différente de celle qui a servi à l'obtention de l'émulsion n'en modifie pas la stabilité. Nous avons, en effet, ultra-sonné aux fréquences : N = 577 Kc/s, 412 Kc/s, 288 Kc/s, les émulsions préparées avec N = 958 Kc/s, puis aux fréquences N = 958 Kc/s, 412 Kc/s, 288 Kc/s celles préparées pour N = 577 Kc/s, et ainsi de suite. Nous n'avons jamais observé de modifications même en prolongeant jusqu'à plus de 20 minutes l'action des ultra-sons. Des observations analogues avaient été faites par Audouin et Levavasseur [4].

CHAPITRE II

CARACTERES CHIMIQUES

Dans la première partie de notre exposé, nous avons indiqué les raisons qui nous ont conduit à limiter l'étude chimique à la mesure de l'indice d'iode.

Malgré la variation des conditions expérimentales (pression de radiation, supérieure à 7 W/cm², volume ultra-sonné, temps d'irradiation toujours supérieur à 60 mn), nous avons obtenu des valeurs ne différant jamais de plus de 15 % pour deux expériences successives. Nous allons voir que de tels écarts ne sont nullement gênants.

Dans les tableaux V, VI, VII, nous avons rassemblé les résultats obtenus pour les huiles d'amandes douces, d'olives et de ricin. L'examen de ces tableaux (1) montre qu'aucune modification importante de l'indice d'iode n'intervient lorsque l'huile est seule soumise à l'action du rayonnement ultra-sonore. On relève cependant, par rapport au témoin, une augmentation discrète, mais systématique, sur l'origine de laquelle nous n'avons pu faire aucune hypothèse.

TABLEAU V. — **Huile d'amandes douces.**

	288 Kc/s	412 Kc/s	577 Kc/s	938 Kc/s
Témoin	75	—	—	—
Ultra-sonnée	99	92	87	98
Emulsion eau/huile	51	94	86	75
Emulsion huile/eau	79	29	26	22

(1) Nous avons également déterminé l'indice d'iode pour l'huile de paraffine, mais seulement pour N = 288 Kc/s. Comme on devait s'y attendre, il n'y a pas de modification.

TABLEAU VI. — **Huile d'olive.**

	288 Kc/s	412 Kc/s	577 Kc/s	958 Kc/s
Témoin	72	—	—	—
Ultra-sonnée	81	80	80	81
Emulsion eau/huile	81	71	56	62
Emulsion huile/eau	45	34	39	36

TABLEAU VII. — **Huile de ricin.**

	288 Kc/s	412 Kc/s	577 Kc/s	958 Kc/s
Témoin	78	—	—	—
Ultra-sonnée	83	78	78	74
Emulsion eau/huile	86	82	71	83
Emulsion huile/eau	89	76	72	81

Pour l'huile provenant de l'émulsion eau-huile, l'indice d'iode est soit supérieur, soit inférieur à l'indice de l'échantillon utilisé. Ces variations, généralement faibles et sans orientation systématique, nous paraissent dues à des causes étrangères à l'action des ultra-sons. L'élimination par chauffage de l'eau émulsionnée, rassemblée rapidement au fond des béchers, laisse l'huile surnageante dans un état d'hydratation variable et peut expliquer les différences observées.

Il n'en va pas de même pour la fraction de l'huile émulsionnée dans l'eau. En effet, les variations de l'indice d'iode sont ici très importantes; il passe de 72 à 34 pour l'huile d'olive, et pour l'huile d'amandes douces de 75 à 22.

Si pour ces deux huiles l'amplitude de la variation de cet indice est du même ordre, on remarque que, pour N = 288 Kc/s, seul l'indice d'iode de l'huile d'olive est abaissé. Pour N = 412 Kc/s et pour toutes les autres fréquences, l'indice d'iode de l'huile d'amandes douces est

aussi considérablement diminué. Nous n'avons pas observé une variation continue de cette diminution en fonction de la fréquence. Seule, la valeur trouvée pour N = 288 Kc/s avec l'huile d'olive est intermédiaire entre le témoin et les minima observés. La diminution en fonction de la fréquence se ferait donc très brutalement.

De l'examen de nos résultats, il ne semble pas qu'il existe une relation entre la richesse des émulsions et les modifications de l'indice d'iode.

Notons encore que nous n'avons pas observé de modifications de cet indice avec l'huile de ricin.

La diminution de l'indice d'iode témoigne de la disparition d'une partie des doubles liaisons des acides gras entrant dans la constitution chimique de l'échantillon traité.

Le fait que seule la fraction de l'huile émulsionnée dans l'eau subisse cette variation conduirait à penser qu'elle intervient au moment où l'huile est dispersée dans la phase aqueuse, siège de réactions d'oxydation intenses. On sait, en effet, que par un mécanisme encore mal précisé, la cavitation entraîne, en particulier, la formation d'eau oxygénée.

S'il en était ainsi, toute huile émulsionnée dans l'eau, au moyen des ultra-sons, devrait avoir un indice d'iode diminué. Or, nous avons vu que cette diminution n'est pas systématique.

D'autre part, Busnel et Picard [12] ont montré que les phénomènes d'oxydation dans l'eau sont maxima dans une bande qui s'étend entre 192 et 320 Kc/s, la libération d'iode à partir de IK étant la plus grande à 320 Kc/s ± 50 Kc/s. Dans ces conditions, si la diminution de l'indice d'iode était due à un simple phénomène d'oxydation, nous aurions dû observer un maximum pour N = 288 Kc/s. Or, à cette fréquence, ni l'indice de l'huile de ricin, ni l'indice de l'huile d'amandes douces, ne sont modifiés, tandis que celui de l'huile d'olive commence seulement à diminuer.

On est ainsi conduit à penser qu'à côté d'un éventuel pro-

cessus d'oxydation intervient un autre phénomène lié à la fréquence.

Parmi les causes susceptibles d'entraîner, dans ce cas particulier, la disparition d'une double liaison, on peut envisager, à côté d'un processus d'oxydation, la rupture de la molécule. Cette hypothèse pourrait rendre compte du rôle joué par la fréquence. En effet, comme nous avons été amené à l'envisager, pour comprendre la grande richesse de certaines émulsions, on pourrait entrevoir une susceptibilité particulière de certaines molécules à des fréquences déterminées, qui entraîneraient leur rupture.

Il ne nous a pas été possible de préciser cette dernière hypothèse. La caractérisation de nouvelles substances aurait nécessité la mise en œuvre de techniques chromatographiques, ou l'étude de spectres infra-rouges.

Nous avons également regretté de ne pouvoir déterminer avec précision l'indice de saponification. S'il y a rupture de la chaîne hydrocarbonée, on peut soupçonner une oxydation au niveau de la rupture que nous aurions peut-être pu mettre en évidence par la seule détermination de l'indice de saponification.

Quoi qu'il en soit, la variation importante que subit parfois l'indice d'iode témoigne d'une modification importante de l'huile émulsionnée. Il nous paraît souhaitable, dans ces conditions, que toute émulsion médicamenteuse d'huile dans l'eau soit soumise à un rigoureux contrôle toxicologique.

CONCLUSIONS

I. — Nous avons confirmé que, pour toute une gamme de fréquence, il est toujours possible d'obtenir deux types d'émulsion : eau-huile et huile-eau.

II. — Pour une même pression de radiation, et pour un même temps de traitement aux ultra-sons, les variations de la fréquence entraînent des modifications dans la teneur en huile de l'émulsion huile-eau.

III. — Les basses fréquences manifestent généralement un rendement meilleur.

IV. — La fréquence N = 412 Kc/s a donné pour toutes les huiles étudiées des courbes d'enrichissement différentes de celles généralement obtenues.

V. — Il semble exister, pour une huile donnée, une fréquence pour laquelle l'enrichissement de l'émulsion est particulièrement rapide. Pour cette fréquence, la teneur en huile de l'émulsion est très élevée.

VI. — La dispersion mécanique de la phase huileuse en énormes gouttes facilite la mise en émulsion de l'huile dans l'eau.

VII. — La nature chimique de l'échantillon intervient dans la formation de l'émulsion.

VIII. — Les particules d'huile dispersées dans la phase aqueuse sont animées du mouvement brownien et chargées négativement.

IX. — L'huile émulsionnée dans l'eau peut subir une modification importante dans sa structure chimique, comme en témoigne l'abaissement spectaculaire de l'indice d'iode.

Vu, bon a imprimer :

Le Président,

PIFFAULT.

Vu : *Le Doyen,*

R. SIGALAS.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 15 novembre 1956.

Le Recteur de l'Académie,

E. DELAGE.

BIBLIOGRAPHIE

22. Anstett (Mlle R.). — Thèse Lyon, 1952.

4. Audouin (A.) et Levavasseur (G.). — *Oléagineux*, 1949, **4**, n° 2, 95.

9. Benson Carlin. — Ultrasonics, Mc Graw-Hill, New-York, 1949.

7. Bergman (L.). — Les ultra-sons et leurs applications scientifiques et techniques, Berlin, 1939.

17. Bondy (C.). — Thèse Zurich, 1936.

15. Bondy (C.) et Söllner (K.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 835.

16. Bondy (C.) et Söllner (K.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 556.

8. Bugard et Audouin (A.). — *Rev. Med. Nav.*, 1948, **3**, 365.

12. Busnel (R.-G.) et Picard (D.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1217.

20. Chambers (L. A.). — *J. Dairy Sc.*, 1936, **19**, 29.

19. Daniewski (W.). — *Acta Phys. Polon.*, 1933, **2**, 45.

13. Denier (A.). — Les ultra-sons appliqués à la médecine. *L'exp. Sc.*, 1951.

6. Dognon (A.) et Biancani. — Ultra-sons et biologie, Gauthier-Villars, 1937.

23. Dognon (A.) et Simonot (Mlle Y.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 608 et 737.

10. Duffau (G.). — Thèse Bordeaux, 1952.

18. Harvey (N.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2392.

5. Marinesco (N.). — Propriétés des ultra-sons, Herman et Cie, 1937.

11. Portmann (M. et C.), Barbe (L.), Wangermez (Ch.) et Blanquet (P.). — Congrès O.-R.-L., 1954.
14. Richards. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1724.
2. Richards et Loomis. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 3086.
3. Roqowski (F.) et Söllner (K.). — *Phys. Chem.*, 1933, **166**, 428.
21. Singer et Ruckstein. — Seifensieder Z., 1943.
24. Söllner (K.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1537.
1. Wood et Loomis. — *Phys. Rev.* (2), 1927, **29**, 373.

Dépôt légal effectué en 1956 (4e trimestre).

24687. — Imprimeries Delmas, Bordeaux (31.0192). — 1956.